

MANUFACTURE OF ACTUATOR ELEMENT

Publication number: JP9084372 (A)

Publication date: 1997-03-28

Inventor(s): ABE YOSHIHIKO; MIYAKE HARUHISA

Applicant(s): TERUMO CORP; ASAHI GLASS CO LTD

Classification:

- **international:** C23C22/00; H02N11/00; C23C22/00; H02N11/00; (IPC1-7): H02N11/00; C23C22/00

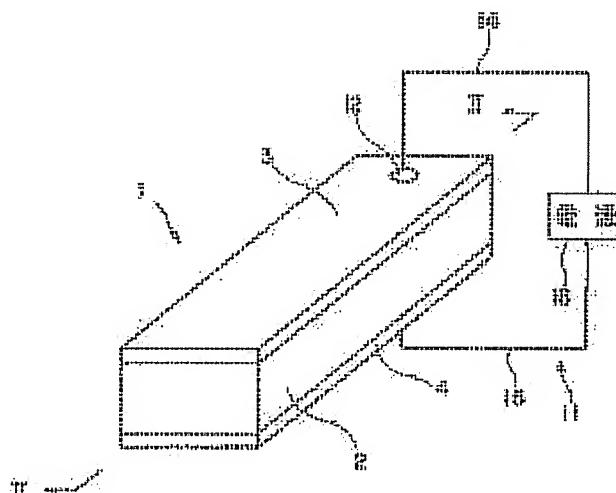
- **European:**

Application number: JP19950259336 19950911

Priority number(s): JP19950259336 19950911

Abstract of JP 9084372 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To form an electrode element on the surface of cation exchange resin having a carboxyl group. **SOLUTION:** In a manufacture method for an actuator element 1 constituted by joining electrode elements 3, 4 onto the surface of a cation exchange resin layer 2 having a carboxyl group in a moisture condition, a part of M⁺ ion of -COOM group (where, M: metallic or ammonium ion) is exchanged for a metallic ion or a metallic complex ion which forms an electrode after the carboxyl group having cation exchange resin is converted into the -COOM group.; The metallic ion or a metallic complex ion for forming the electrode by bringing reducing agent solution into contact with cation exchange resin is deoxidize to form a metallic nuclear on the surface of cation exchange resin and grow up a metallic layer on the metallic nuclear using a growth bath, thus forming the electrode element.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-84372

(43) 公開日 平成9年(1997)3月28日

(51) Int.Cl.⁹

H 0 2 N 11/00

C 2 3 C 22/00

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 2 N 11/00

C 2 3 C 22/00

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-259336

(22) 出願日 平成7年(1995)9月11日

(71) 出願人 000109543

テルモ株式会社

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目44番1号

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 阿部 吉彦

神奈川県足柄上郡中井町井ノ口1500番地

テルモ株式会社内

(72) 発明者 三宅 晴久

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

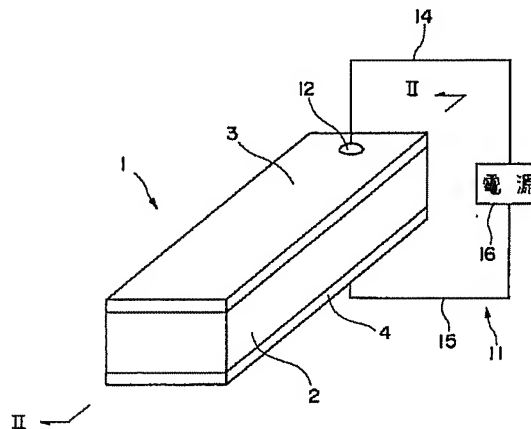
(74) 代理人 弁理士 増田 達哉

(54) 【発明の名称】 アクチュエータ素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】カルボキシル基を有する陽イオン交換樹脂の表面に電極体を形成する。

【解決手段】カルボキシル基を有する含水状態の陽イオン交換樹脂層2の表面に電極体3、4を接合してなるアクチュエータ素子1の製造方法であって、陽イオン交換樹脂の有するカルボキシル基を-COOM基(ただし、Mは、金属またはアンモニウムイオン)に転換した後、該-COOM基のM⁺イオンの一部を電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンに交換し、次いで、陽イオン交換樹脂に還元剤溶液を接触させることにより前記電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンを還元して陽イオン交換樹脂の表面に金属核を形成し、さらに、成長浴を用いて前記金属核上に金属層を成長させ、電極体を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $-COOM$ 基（ただし、Mは、金属またはアンモニウムイオン）を有する陽イオン交換樹脂の表面に電極体を形成することによりアクチュエータ素子を製造するに際し、

前記 $-COOM$ 基の M^+ イオンの一部を電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンに転換する工程と、
該電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンを還元して前記陽イオン交換樹脂の表面に電極金属核を形成する工程と、

成長浴を用いて前記電極金属核上に金属層を成長させることにより前記電極体を形成する工程とを有することを特徴とするアクチュエータ素子の製造方法。

【請求項2】 $-COOM$ 基（ただし、Mは、金属またはアンモニウムイオン）を有する含水状態の陽イオン交換樹脂と、該陽イオン交換樹脂に接合された電極体とを備えるアクチュエータ素子の製造方法であって、

前記陽イオン交換樹脂の有するカルボキシル基の少なくとも一部を $-COOM$ 基（ただし、Mは、金属またはアンモニウムイオン）に転換する工程と、

該 $-COOM$ 基の M^+ イオンの一部を電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンに転換する工程と、

該電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンを還元して前記陽イオン交換樹脂の表面に電極金属核を形成する工程と、

成長浴を用いて前記電極金属核上に金属層を成長させることにより前記電極体を形成する工程とを有することを特徴とするアクチュエータ素子の製造方法。

【請求項3】 $-COOM$ 基（ただし、Mは、金属またはアンモニウムイオン）を有する含水状態の陽イオン交換樹脂と、該陽イオン交換樹脂に接合された電極体とを備えるアクチュエータ素子の製造方法であって、

前記陽イオン交換樹脂の前記電極体を形成する面を粗面化する工程と、

前記陽イオン交換樹脂の有するカルボキシル基の少なくとも一部を $-COOM$ 基（ただし、Mは、金属またはアンモニウムイオン）に転換する工程と、

該 $-COOM$ 基の M^+ イオンの一部を電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンに転換する工程と、

該電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンを還元して前記陽イオン交換樹脂の表面に電極金属核を形成する工程と、

成長浴を用いて前記電極金属核上に金属層を成長させることにより前記電極体を形成する工程とを有することを特徴とするアクチュエータ素子の製造方法。

【請求項4】 $-COOM$ 基（ただし、Mは、金属またはアンモニウムイオン）を有する含水状態の陽イオン交換樹脂と、該陽イオン交換樹脂に接合された電極体とを備えるアクチュエータ素子の製造方法であって、

前記陽イオン交換樹脂の前記電極体を形成する面を粗面

化する工程と、

粗面化された面を酸洗する工程と、

前記陽イオン交換樹脂の有するカルボキシル基の少なくとも一部を $-COOM$ 基（ただし、Mは、金属またはアンモニウムイオン）に転換する工程と、

該 $-COOM$ 基の M^+ イオンの一部を電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンに転換する工程と、

該電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンを還元して前記陽イオン交換樹脂の表面に電極金属核を形成する工程と、

成長浴を用いて前記電極金属核上に金属層を成長させることにより前記電極体を形成する工程とを有することを特徴とするアクチュエータ素子の製造方法。

【請求項5】 前記電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンの還元は、前記陽イオン交換樹脂を還元剤溶液に接触させることにより行う請求項2ないし4のいずれかに記載のアクチュエータ素子の製造方法。

【請求項6】 前記成長浴は、金属塩と還元剤と安定剤とを含むものである請求項2ないし5のいずれかに記載のアクチュエータ素子の製造方法。

【請求項7】 前記 $-COOM$ 基の M^+ イオンは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の金属イオンである請求項1ないし6のいずれかに記載のアクチュエータ素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アクチュエータ素子の製造方法に関し、特に、含水状態のイオン交換樹脂に電位差を与えることにより湾曲変形するアクチュエータ素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】スルホン基を有する膜状の陽イオン交換樹脂（デュボン社製：ナフィオン（登録商標）117）の両面に白金電極を形成した構成のアクチュエータ素子が知られている（文献：精密制御用ニューアクチュエータ便覧，日本工業技術振興協会固体アクチュエータ研究会編，フジ・テクノシステム、第19節；高分子電解質膜アクチュエータ，215～219頁）。

【0003】このアクチュエータ素子は、陽イオン交換樹脂を含水状態とした上で、両白金電極に電位差を与えると、瞬時に湾曲または屈曲変形し、アクチュエータ素子の先端（自由端）側が陽極方向に変位するように作動する。

【0004】このようなアクチュエータ素子は、陽イオン交換樹脂の両面に、化学めっき法、特に吸着還元成長法で白金電極層を形成することにより製造することができる。この方法は、燃料電池、水電解、食塩電解、塩酸電解、ガス拡散電極、金属塩回収等の分野で用いられている接合性の強固な高分子電解質—金属接合体（いわゆるSPE（Solid Polymer Electrolyte）セル）の製造

方法を応用したものであり、これらは、特公昭58-47471号公報、特公昭56-36873号公報、特公昭60-2394号公報、特公昭59-42078号公報等に開示されている。

【0005】このような化学めっき法による電極の形成は、前記アクチュエータ素子における陽イオン交換樹脂が、スルホン酸型のスルホン基を有するもの（陽イオン交換樹脂が $-SO_3H$ 型）であるが故に可能となる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、スルホン基を有する陽イオン交換樹脂に代わり、カルボン酸型のカルボキシル基を有する陽イオン交換樹脂（陽イオン交換樹脂が $-COOH$ 型）を用いた場合、化学めっき工程において、陽イオン交換樹脂の有するカルボキシル基の水素イオンが電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンと交換吸着し難く、そのため、金属核の形成および金属層の成長が不十分となり、陽イオン交換樹脂の表面に電極を形成することが困難である。

【0007】本発明の目的は、カルボキシル基を有する陽イオン交換樹脂の表面に化学めっき法により電極体を形成することが可能なアクチュエータ素子の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(7)の本発明により達成される。

【0009】(1) $-COOM$ 基（ただし、Mは、金属またはアンモニウムイオン）を有する陽イオン交換樹脂の表面に電極体を形成することによりアクチュエータ素子を製造するに際し、前記 $-COOM$ 基の M^+ イオンの一部を電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンに転換する工程と、該電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンを還元して前記陽イオン交換樹脂の表面に電極金属核を形成する工程と、成長浴を用いて前記電極金属核上に金属層を成長させることにより前記電極体を形成する工程とを有することを特徴とするアクチュエータ素子の製造方法。

【0010】(2) $-COOM$ 基（ただし、Mは、金属またはアンモニウムイオン）を有する含水状態の陽イオン交換樹脂と、該陽イオン交換樹脂に接合された電極体とを備えるアクチュエータ素子の製造方法であって、前記陽イオン交換樹脂の有するカルボキシル基の少なくとも一部を $-COOM$ 基（ただし、Mは、金属またはアンモニウムイオン）に転換する工程と、該 $-COOM$ 基の M^+ イオンの一部を電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンに転換する工程と、該電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンを還元して前記陽イオン交換樹脂の表面に電極金属核を形成する工程と、成長浴を用いて前記電極金属核上に金属層を成長させることにより前記電極体を形成する工程とを有することを特徴とするアクチュエータ素子の製造方法。

【0011】(3) $-COOM$ 基（ただし、Mは、金属またはアンモニウムイオン）を有する含水状態の陽イオン交換樹脂と、該陽イオン交換樹脂に接合された電極体とを備えるアクチュエータ素子の製造方法であって、前記陽イオン交換樹脂の前記電極体を形成する面を粗面化する工程と、前記陽イオン交換樹脂の有するカルボキシル基の少なくとも一部を $-COOM$ 基（ただし、Mは、金属またはアンモニウムイオン）に転換する工程と、該 $-COOM$ 基の M^+ イオンの一部を電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンに転換する工程と、該電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンを還元して前記陽イオン交換樹脂の表面に電極金属核を形成する工程と、成長浴を用いて前記電極金属核上に金属層を成長させることにより前記電極体を形成する工程とを有することを特徴とするアクチュエータ素子の製造方法。

【0012】(4) $-COOM$ 基（ただし、Mは、金属またはアンモニウムイオン）を有する含水状態の陽イオン交換樹脂と、該陽イオン交換樹脂に接合された電極体とを備えるアクチュエータ素子の製造方法であって、前記陽イオン交換樹脂の前記電極体を形成する面を粗面化する工程と、粗面化された面を酸洗する工程と、前記陽イオン交換樹脂の有するカルボキシル基の少なくとも一部を $-COOM$ 基（ただし、Mは、金属またはアンモニウムイオン）に転換する工程と、該 $-COOM$ 基の M^+ イオンの一部を電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンに転換する工程と、該電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンを還元して前記陽イオン交換樹脂の表面に電極金属核を形成する工程と、成長浴を用いて前記電極金属核上に金属層を成長させることにより前記電極体を形成する工程とを有することを特徴とするアクチュエータ素子の製造方法。

【0013】(5) 前記電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンの還元は、前記陽イオン交換樹脂を還元剤溶液に接触させることにより行う上記(2)ないし(4)のいずれかに記載のアクチュエータ素子の製造方法。

【0014】(6) 前記成長浴は、金属塩と還元剤と安定剤とを含むものである上記(2)ないし(5)のいずれかに記載のアクチュエータ素子の製造方法。

【0015】(7) 前記 $-COOM$ 基の M^+ イオンは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の金属イオンである上記(1)ないし(6)のいずれかに記載のアクチュエータ素子の製造方法。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明のアクチュエータ素子の製造方法について詳細に説明する。図1は、本発明により製造されたアクチュエータ素子の構成例を示す斜視図、図2は、図1中のII-II線での断面図である。これらの図に示すように、アクチュエータ素子1は、陽イオン交換樹脂層2と、この陽イオン交換樹脂層2を介し

て対向するように配置された一対(一組)の電極体3、4とで構成されている。なお、陽イオン交換樹脂層の形状や、電極体の設置数、配置等は、図示のものに限定されないことは、言うまでもない。

【0017】このようなアクチュエータ素子は、陽イオン交換樹脂が有するカルボキシル基が $-COOM$ (Mは、金属またはアンモニウムイオン)を有する状態で、この陽イオン交換樹脂の表面に、化学めっき法、特に吸着還元成長法により電極体を形成することにより製造される。

【0018】陽イオン交換樹脂は、カルボキシル基を有する(カルボキシル基を主な解離基とする)陽イオン交換樹脂である。この場合、使用し得るカルボキシル基を有する陽イオン交換樹脂としては、アクチュエータ素子1の変形性能が優れるという点から、フッ素系陽イオン交換樹脂を用いるのが好ましい。

【0019】このようなカルボキシル基を有する陽イオン交換樹脂は、アクチュエータ素子1の少なくとも使用時には、含水状態とされる。これにより、電位差を与えることによるアクチュエータ素子1の変形が得られる。ここで、「含水状態」とは、陽イオン交換樹脂が少しでも水を含んだ状態であることを意味する。すなわち、陽イオン交換樹脂が予め水分を含んでいる場合の他、陽イオン交換樹脂を水雰囲気下、例えば水中や高湿度の大気中においた場合も含水状態となる。

【0020】なお、陽イオン交換樹脂におけるカルボキシル基の当量重量数(EW値)は、450~1700程度であるのが好ましく、550~1100程度であるのがより好ましい。

【0021】本発明のアクチュエータ素子の製造方法は、陽イオン交換樹脂の電極体を形成する面を粗面化する第1工程と、粗面化された面を酸洗する第2工程と、陽イオン交換樹脂の有するカルボキシル基の少なくとも一部を $-COOM$ 基(ただし、Mは、金属またはアンモニウムイオン)に転換する第3工程と、該 $-COOM$ 基の M^+ イオンの一部を電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンに交換する第4工程と、該金属イオンまたは金属錯イオンを還元して陽イオン交換樹脂の表面に金属核(電極金属核)を形成する第5工程と、成長浴を用いて前記金属核上に金属層を成長させることにより電極体を形成する第6工程とを有しているのが好ましい。以下、各工程について、順次説明する。

【0022】[第1工程]陽イオン交換樹脂の電極体を形成する面、すなわち、陽イオン交換樹脂層2の両表面に対し、粗面化を施す。これにより、化学めっき法による電極体の形成を容易に行うことができ、しかも電極体の陽イオン交換樹脂に対する密着性が向上する。粗面化の方法は、特に限定されず、例えば、サンドブラスト処理、耐水研磨紙による研磨、低温プラズマ処理等が挙げられる。

【0023】[第2工程]粗面化された陽イオン交換樹脂の表面に対しては、酸洗が施される。この酸洗は、陽イオン交換樹脂を例えば塩酸、硫酸等の強酸や弱酸の液に浸漬する方法、陽イオン交換樹脂の表面に同様の液を吹き付ける方法等により行うことができる。

【0024】このような酸洗を行うことにより、粗面化の工程で生じた金属粉末等の異物を溶解除去することができ、後工程で電極体を良好に形成することができる。なお、酸洗の後には、純水等により洗浄するのが好ましい(このとき、前記酸洗により、陽イオン交換樹脂中のカルボキシル基はH型である)。また、酸洗に先立ち、超音波洗浄を行ってもよい。

【0025】[第3工程]陽イオン交換樹脂中のカルボキシル基の水素イオンの少なくとも一部、好ましくは50%以上、より好ましくは65%以上を $-COOM$ 基(ただし、Mは、金属またはアンモニウムイオン)に転換する。

【0026】かかる工程は、例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン、アンモニウムイオン等の1価の陽イオンまたはストロンチウムイオン等の2価の陽イオンが存在する溶液に、陽イオン交換樹脂を室温下あるいは加熱下で浸漬することにより行われる。なお、金属イオンの価数は1価、2価に限らず、多価であってもよい。

【0027】陽イオン交換樹脂の有する $-COOM$ 基のMを形成する金属イオンは、特にアルカリ金属(Li、Na、K、Rb、Cs)またはアルカリ土類金属(Be、Mg、Ca、Sr、Ba)の金属イオンであるのが好ましく、Li、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Baの金属イオンが特に好ましい。

【0028】これらのうちでも、アクチュエータ素子1に電位差を与え続けたときの変形状態の保持性(以下「形状保持性」という)が特に優れている点で、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオンのうちの少なくとも1種が好ましい。

【0029】[第4工程]例えば、陽イオン交換樹脂を電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンが存在する溶液に、室温下あるいは加熱下で浸漬することにより、陽イオン交換樹脂の有する $-COOM$ 基の M^+ イオンの一部を電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンに交換吸着する(吸着過程)。

【0030】 $-COOM$ 基の M^+ イオンと交換吸着される電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンとしては、その塩を還元することにより電極を形成する金属核および金属層が得られる金属イオンまたは金属錯イオンであればよく、吸着還元成長法である化学めっき(無電解めっき)法で用いられる全てのものが使用可能である。

【0031】好ましいものとしては、耐食性および触媒

活性を有する点で、白金(Pt)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、オスミウム(Os)またはイリジウム(Ir)の白金族元素に属する金属イオンまたは金属錯イオンが挙げられる。

【0032】特に好ましいものとしては、 M^+ イオンとの交換吸着の容易性、電極を形成する金属イオン形態または金属錯イオン形態の安定性を有する点で、 $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ 、 $[PtCl(NH_3)_3]^{3+}$ 、 $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ 等の白金アンミン錯イオン形態である。

【0033】なお、電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンを含む浸漬液の温度は、室温～90℃程度であるのが好ましい。このようにして陽イオン交換樹脂の有する-COOM基の M^+ イオンの一部を電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンに交換した後は、必要に応じ、純水等により洗浄を行う。

【0034】〔第5工程〕陽イオン交換樹脂中の電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンを還元して陽イオン交換樹脂の表面に金属核を析出させる。この金属イオンまたは金属錯イオンの還元は、好ましくは陽イオン交換樹脂を還元剤溶液中に浸漬するかまたは還元剤溶液を吹き付ける等の方法により行われる。

【0035】例えば、洗浄済の陽イオン交換樹脂を、水素化ホウ素ナトリウム水溶液に浸漬することにより、陽イオン交換樹脂中に吸着されていた $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ が還元され、陽イオン交換樹脂の表面が黒色になり白金核が析出する(還元過程)。

【0036】還元剤溶液中の還元剤としては、吸着還元成長法である化学めっき(無電解めっき)法で用いられる全てのものが使用可能であり、その代表例としては、ジメチルアミノボラン、ジエチルアミノボラン等のジアルキルアミノボラン、水素化ホウ素ナトリウム等の水素化ホウ素アルカリ塩、ヒドラジン水和物、塩酸塩または硫酸塩等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を用いることができる。

【0037】このような還元剤溶液には、必要に応じ、例えば安定剤(pH調製剤)のような添加剤を添加することができる。なお、陽イオン交換樹脂の電極体を形成しない部分には、予めマスキングを施しておくことができる。

【0038】〔第6工程〕表面に金属核が析出した陽イオン交換樹脂を成長浴に浸漬し、金属核上に金属層を成長させ、電極体を形成する。

【0039】成長浴の浴組成としては、金属塩、特に前記第4工程で用いた電極を形成する金属イオンまたは金属錯イオンが存在する溶液が挙げられ、該溶液に、添加剤として、還元剤と、安定剤(pH調製剤)とが必要に応じ添加される。

【0040】この場合、還元剤としては、前述したような還元剤のうちの1種または2種以上を用いることがで

きる。また、安定剤(pH調製剤)の添加により、成長浴のpHが所望に調製され(好ましくは、pH=7～10程度)、金属イオン形態または金属錯イオン形態を安定して存在させることができる。このような安定剤としては、吸着還元成長法である化学めっき(無電解めっき)法で用いられる全てのものが使用可能であり、その代表例としては、塩酸ヒドロキシルアンモニウムが挙げられる。

【0041】例えば、表面に白金核が析出した陽イオン交換樹脂を、成長浴として塩化ヘキサアンミン白金塩水溶液に浸漬し、還元剤およびpH調製剤を所定量添加すると、還元過程で析出した白金核の自己触媒作用により、陽イオン交換樹脂の表面に白金層が成長、形成される(成長過程)。この白金層(金属層)がアクチュエータ素子の電極体となる。

【0042】なお、本発明では、前記第1工程～第6工程における各工程の前後に、任意の工程が付加されていてもよい。例えば、第6工程の後に、陽イオン交換樹脂中の水素イオン以外の陽イオンを他の陽イオンに交換する工程(第7工程)が付加されていてもよい。

【0043】また、第6工程または第7工程の後に、後述するリード線14、15をそれぞれ電極体3、4に接続する工程(第7'工程または第8工程)が付加されていてもよい。

【0044】また、第7'工程または第8工程の後に、アクチュエータ素子の表面に水不透過性材料よりなる被覆層を形成する工程(第8'工程または第9工程)が付加されていてもよく、これにより、陽イオン交換樹脂におけるイオン交換が阻止され、アクチュエータ素子の使用環境にかかわらず、陽イオン交換樹脂のアクチュエータとしての性能を安定的に維持することができる。また、本発明では、前記第1工程～第6工程のうち、例えば、第2工程が省略され、または第1工程と第2工程とが省略されていてもよい。

【0045】以上のような各工程を経て、アクチュエータ素子1が製造される。このアクチュエータ素子1の電極体3、4には、電力供給手段11により電力が供給され、電位差が与えられる。すなわち、電極体3、4には、それぞれ、リード線(導電体)14、15が接続されている。この場合、電極体3、4と電源16からのリード線(導電体)14、15とが、レーザー溶接法、超音波溶接法、高周波溶接法等により固定されているか、導電性接着剤等の導電性材料12、13を介して接着固定またはろう接法により固定されているのが好ましい。これにより、アクチュエータ素子1に、より再現性ある安定した変形性能を発現させることができる。なお、電源16は、直流電源、交流電源のいずれでもよい。

【0046】電力供給手段11により両電極体3、4間に電位差(水の電気分解が生じない程度の低電圧であり、例えば1.5V以下)を与えると、アクチュエータ

素子1は、電極体3、4のうちの陽極側に突出するように湾曲変形する。そして、前述した陽イオン交換樹脂の構成から、前記電位差を与え続けている間、アクチュエータ素子1の変形状態は保持される。この変形状態の保持の程度は、例えば、電極体3、4間に電位差を与えた時、アクチュエータ素子1が陽極方向に変形してそれが最大値に達した後、少なくとも5秒間以上最大値の90%の変形を保持し続ける程度である。また、電極体3、4への電位差を0にすると、アクチュエータ素子1は、即座に元の形状に戻る。

【0047】

【実施例】以下、本発明を具体的実施例に基づきさらに詳細に説明する。

【0048】（実施例1）カルボキシル基として、主に-COOH基を有する膜状のフッ素系陽イオン交換樹脂（旭硝子社製、フレミオンC-800（登録商標）、EW値=800、湿潤時膜厚100 μ m）の両表面を、サンドブラスターとしてサハラ（積水化学工業社製）、サンドとして平均粒径約200 μ mのガラスパウダーGP105A（東芝パロティニ社製）を用いて、噴射圧2kg/cm²、噴射距離10cmの条件でブラスト処理を行い、粗面化した。

【0049】次に、超音波洗浄により、イオン交換樹脂中に付着したガラスビーズを取り除き、1Nの塩酸に浸漬し、サンドブラスター内壁より発生した金属粉末を除去し、さらにこれを純水で洗浄した。

【0050】得られた陽イオン交換樹脂を1Nの水酸化リチウム水溶液に室温で15時間浸漬した後、純水で中性になるまで十分に洗浄することにより、陽イオン交換樹脂の有するカルボキシル基のほぼ全部を-COOLi基に転換した。

【0051】さらにこの陽イオン交換樹脂を無電解めっき用の塩化ヘキサアンミン白金塩水溶液（石福金属興業社製、Pt: 2mg/ml）に60℃で15時間浸漬し、リチウムイオンの一部を4価ヘキサアンミン白金錯イオン（[Pt(NH₃)₆]⁴⁺）に交換吸着した。

【0052】この陽イオン交換樹脂を純水で十分に洗浄した後、40～60℃の水素化ホウ素ナトリウム水溶液中に浸漬した。これにより、陽イオン交換樹脂中に吸着されていた4価ヘキサアンミン白金錯イオン（[Pt(NH₃)₆]⁴⁺）が還元され、陽イオン交換樹脂の両表面が黒色になり白金核の析出が確認された。

【0053】続いてこの陽イオン交換樹脂を、40～60℃で前記と同様の塩化ヘキサアンミン白金塩水溶液中に浸漬し、pH調整剤として塩化ヒドロキシルアンモニウム水溶液、還元剤としてヒドラジン水溶液をそれぞれ添加した。これにより、還元過程で析出した白金核上に、その自己触媒作用により、約3mg/cm²の白金層が成長し、電極体が形成された。

【0054】以上の吸着還元成長法により、-COOL

i基を有する陽イオン交換樹脂層2と、その表面に接合された電極体3、4とからなるアクチュエータ素子1を製造することができた。

【0055】（実施例2）実施例1における膜状陽イオン交換樹脂を1Nの水酸化リチウム水溶液中に浸漬する代わりに、1Nの水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、陽イオン交換樹脂層中のカルボキシル基のほぼ全部を-COONaに転換する操作に変更した以外は、実施例1と同様にしてアクチュエータ素子を製造した。

【0056】この製造方法では、還元過程において、陽イオン交換樹脂の両表面が黒色となり白金核の析出が確認され、また、これに続く成長過程において、前記白金核上に約3mg/cm²の白金層が成長し、電極体が形成された。

【0057】（実施例3）実施例1における膜状陽イオン交換樹脂を1Nの水酸化リチウム水溶液中に浸漬する代わりに、1Nの水酸化カリウム水溶液中に浸漬して、陽イオン交換樹脂層中のカルボキシル基のほぼ全部を-COOK基に転換する操作に変更した以外は、実施例1と同様にしてアクチュエータ素子を製造した。

【0058】この製造方法では、還元過程において、陽イオン交換樹脂の両表面が黒色となり白金核の析出が確認され、また、これに続く成長過程において、前記白金核上に約3mg/cm²の白金層が成長し、電極体が形成された。

【0059】（実施例4）実施例1における膜状陽イオン交換樹脂を1Nの水酸化リチウム水溶液中に浸漬する代わりに、0.5Nの水酸化ルビジウム水溶液中に浸漬して、陽イオン交換樹脂層中のカルボキシル基のほぼ全部を-COORb基に転換する操作に変更した以外は、実施例1と同様にしてアクチュエータ素子を製造した。

【0060】この製造方法では、還元過程において、陽イオン交換樹脂の両表面が黒色となり白金核の析出が確認され、また、これに続く成長過程において、前記白金核上に約3mg/cm²の白金層が成長し、電極体が形成された。

【0061】（実施例5）実施例1における膜状陽イオン交換樹脂を1Nの水酸化リチウム水溶液中に浸漬する代わりに、0.5Nの水酸化セシウム水溶液中に浸漬して、陽イオン交換樹脂層中のカルボキシル基のほぼ全部を-COOCs基に転換する操作に変更した以外は、実施例1と同様にしてアクチュエータ素子を製造した。

【0062】この製造方法では、還元過程において、陽イオン交換樹脂の両表面が黒色となり白金核の析出が確認され、また、これに続く成長過程において、前記白金核上に約3mg/cm²の白金層が成長し、電極体が形成された。

【0063】（実施例6）実施例1における膜状陽イオン交換樹脂を1Nの水酸化リチウム水溶液中に浸漬する代わりに、飽和水酸化ストロンチウム水溶液中に浸漬し

て、陽イオン交換樹脂層中のカルボキシル基のほぼ全部を $-COO^-$ 基に転換する操作に変更した以外は、実施例1と同様にしてアクチュエータ素子を製造した。

【0064】この製造方法では、還元過程において、陽イオン交換樹脂の両表面が黒色となり白金核の析出が確認され、また、これに続く成長過程において、前記白金核上に約 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ の白金層が成長し、電極体が形成された。

【0065】(実施例7) 実施例1における膜状陽イオン交換樹脂を1Nの水酸化リチウム水溶液中に浸漬する代わりに、飽和アンモニア水(28%アンモニア水)中に浸漬して、陽イオン交換樹脂層中のカルボキシル基のほぼ全部を $-COONH_4$ 基に転換する操作に変更した以外は、実施例1と同様にしてアクチュエータ素子を製造した。

【0066】この製造方法では、還元過程において、陽イオン交換樹脂の両表面が黒色となり白金核の析出が確認され、また、これに続く成長過程において、前記白金核上に約 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ の白金層が成長し、電極体が形成された。

【0067】(実施例8~14) カルボキシル基を有する膜状のフッ素系陽イオン交換樹脂(旭硝子社製、フレミオンC-690(登録商標)、EW値=690、湿潤時膜厚 $130\mu\text{m}$)を用いた以外は、実施例1~7と同様にして、これらに対応するアクチュエータ素子をそれぞれ製造した。

【0068】実施例8~14の各製造方法では、いずれも、還元過程において、陽イオン交換樹脂の両表面が黒色となり白金核の析出が確認され、また、これに続く成長過程において、前記白金核上に約 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ の白金層が成長し、電極体が形成された。

【0069】<実験> 実施例1~14で得られた各アクチュエータ素子に対し、その変形特性を調べるための実験を行った。

【0070】下記の変位測定法に従い、各アクチュエータ素子の両電極間に方形波電圧1Vを印加したところ、陽極方向に0.7~2.0mm程度変形し、その場において変形状態を保持した。また、24時間、1Vを印加し続けても、変形状態を保持していた。印加電圧を0Vにすると、元の位置に戻った。同操作を数回~数十回繰り返しても、同様の変形状態を保持しており、形状保持性の再現性も確認された。

【0071】(アクチュエータ素子の変位測定法) 幅1mm、長さ15mmの短冊形状のアクチュエータ素子の片端3mmを給電体である白金ブロックで挟み、37℃の純水中に吊り下げて保持し、ポテンシオスタット2000(東方技研社製)とファンクション・ジェネレータ(任意関数発生装置)FG-02(東方技研社製)とを用い、方形波電圧を印加してアクチュエータ素子を湾曲変

形させ、アクチュエータ素子の固定端から10mmの位置の陽極方向への変位をレーザー反射式変位計LC2100(キーエンス社製)で測定し、印加電圧、電流と変位とをデジタルオシロスコープDL2240(横河電機社製)で同時にモニターした。

【0072】(比較例1) 実施例1における膜状陽イオン交換樹脂を1Nの水酸化リチウム水溶液中に浸漬せずに、1Nの塩酸中に浸漬して、陽イオン交換樹脂層中のカルボキシル基の全部を $-COOH$ 基に転換した以外は、実施例1と同様にしてアクチュエータ素子を製造した。

【0073】この製造方法では、還元過程において、陽イオン交換樹脂の表面は黒色にならず、白金核の析出が確認されなかった。また、これに続く成長過程においても、陽イオン交換樹脂表面に白金層を形成することができなかった。以上より、カルボキシル基を有する陽イオン交換樹脂の表面に電極体を形成することができなかった。

【0074】(比較例2) カルボキシル基を有する膜状のフッ素系陽イオン交換樹脂(旭硝子社製、フレミオンC-690(登録商標)、EW値=690、湿潤時膜厚 $130\mu\text{m}$)を用いた以外は、比較例1と同様にして、アクチュエータ素子を製造した。

【0075】この製造方法では、還元過程において、陽イオン交換樹脂の表面は黒色にならず、白金核の析出が確認されなかった。また、これに続く成長過程においても、陽イオン交換樹脂表面に白金層を形成することができなかった。以上より、カルボキシル基を有する陽イオン交換樹脂の表面に電極体を形成することができなかった。

【0076】

【発明の効果】以上述べたように、本発明のアクチュエータ素子の製造方法によれば、化学めっき法、特に吸着還元成長法により、カルボキシル基を有する陽イオン交換樹脂の表面に電極体を形成することができる。従って、同じ電位差を与え続けたときにその変形状態を保持することができる特性のアクチュエータ素子を容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

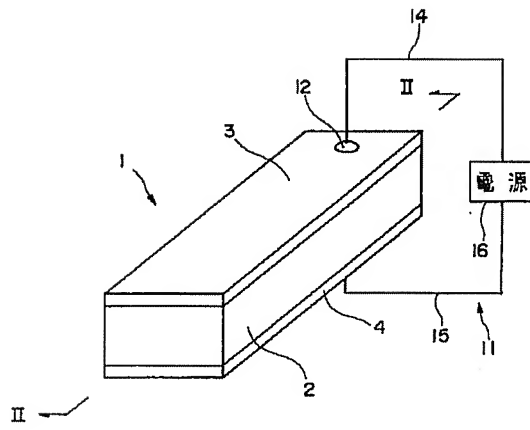
【図1】本発明のアクチュエータ素子の構成例を示す斜視図である。

【図2】図1中のII-II線での断面図である。

【符号の説明】

- | | |
|-------|-----------|
| 1 | アクチュエータ素子 |
| 2 | 陽イオン交換樹脂層 |
| 3、4 | 電極体 |
| 11 | 電力供給手段 |
| 12、13 | 導電性材料 |
| 14、15 | リード線 |
| 16 | 電源 |

【図1】



【図2】

